

		M_{α}	M_{Na}	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ammoniak ¹⁾	H_3N	5.63	5.65	0.18
Hydroxylamin ²⁾	$H_2N \cdot OH$	7.19	7.23	0.19
β -Methylhydroxylamin ³⁾	$(CH_3)HN \cdot OH$	11.74	11.80	0.31
Propyläthyläther ³⁾	$(C_3H_7)(C_2H_5)O$	26.79	26.86	0.66
Acetal ⁴⁾	$CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$	32.88	32.96	0.77
Hydrazinhydrat ⁵⁾	$H_2N \cdot NH_2 + H_2O$	—	12.44	—
Methylamin ⁶⁾	$CH_3 \cdot NH_2$	10.23	10.25	0.29
Dimethylamin ⁷⁾	$(CH_3)_2NH$	14.93	14.99	0.44
Aethylendiamin ⁸⁾	$C_2H_4(NH_2)_2$	18.12	18.22	0.52
Aethylendiaminhydrat ⁹⁾	$C_2H_4(NH_2)_2 + H_2O$	21.65	21.76	0.59
DiazoessigsäuresAethyl ⁸⁾	$N_2CH \cdot CO_2C_2H_5$	28.47	28.71	1.37
Anilin ³⁾	$C_6H_5 \cdot NH_2$	30.27	30.56	1.74
Methylanilin ⁹⁾	$(C_6H_5)(CH_3)NH$	35.30	35.65	2.02
Phenylhydrazin ⁹⁾	$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$	33.71	34.02	1.90
as. Methylphenyl- hydrazin ⁹⁾	$(C_6H_5)(CH_3)N \cdot NH_2$	38.86	39.23	2.25

Heidelberg, im December 1896.

27. J. W. Brühl: Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser.
(Eingegangen am 8. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Grund des gesammten chemischen und physikalischen Verhaltens des Wasserstoffhyperoxydes den Schluss gezogen, dass dieser Körper nicht, wie dies bisher gewöhnlich angenommen wurde, durch Zusammenfügen zweier Wasserreste, entsprechend der Formel $HO \cdot OH$, gebildet sein kann. Ich versuchte zugleich nachzuweisen, dass die Constitution dieser Verbindung durch das Symbol $HO : OH$ in einer den Thatsachen mehr Rechnung tragenden Weise ausgedrückt wird ¹⁰⁾. Als bedeutsamste Consequenz der damit

¹⁾ Mittelwerthe aus den Bestimmungen aller Beobachter, vergl. Z. physik. Chem. 7, 25 und diese Berichte 26, 2517 (1893).

²⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2513.

³⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 200, 179 (1880).

⁴⁾ J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 25 (1880).

⁵⁾ R. Bach, Z. physik. Chem. 9, 258 (1892).

⁶⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 26, 2517 (1893) und Z. physik. Chem. 16, 193 (1895), interpolirt aus den primären Aminen.

⁷⁾ Interpolirt aus Diäthylamin, J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

⁸⁾ J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 221.

⁹⁾ J. W. Brühl, Z. physik. Chem. 16, 223.

¹⁰⁾ Diese Berichte 28, 2847 (1895).

angenommenen Tetravalenz des Sauerstoffs ergab sich die Möglichkeit einer Erklärung der bis dahin räthselhaft singulären Eigenschaft des Wassers als elektrolytisch dissociirendes und Molekularaggregate spaltendes Agens¹⁾. Ich möchte meine damaligen Ausführungen hier noch etwas bestimmter zusammenfassen.

Von Nernst war kurz vorher der wichtige Nachweis geführt worden, dass die Dielektricitätsconstante und die Dissociationskraft der Lösungsmittel proportional sind²⁾. Die dielektrische Wirkung eines Lösungsmittels hat man sich nun wohl in ähnlicher Weise vorzustellen, wie diejenige der Glaswand in der Leydener Flasche. Wie bei dieser die Glassubstanz zwischen den entgegengesetzt geladenen Belegungen, so wirkt das flüssige Dielektricum als Schirm zwischen den Ionen und hindert sie, ihre Ladungen auszugleichen. Dieser trennenden und schirmenden Eigenschaft des Lösungsmittels muss, da sie bei den verschiedenartigen Medien ganz ausserordentlich variirt, eine chemische Ursache zu Grunde liegen. Da von allen bisher benutzten Lösungsmitteln das Wasser das sauerstoffreichste ist und ausser von nebensächlicheren constitutiven Einflüssen die dissociirende Kraft der Medien hauptsächlich von ihrem Sauerstoffgehalte abhängig zu sein scheint, indem sie mit diesem wächst und abnimmt, so er giebt sich der Sauerstoff als das vorzugsweise wirksame Agens. Die Wirkungsweise des Sauerstoffs lässt sich aber auf seine Tetravalenz und die unvollständige Beanspruchung derselben namentlich im Wasser zurückführen. Die supplementären Valenzen dieses Elements veranlassen durch ihre Bethätigung die Scheidung der Ionen und der Molekularaggregate und hindern die Wiedervereinigung.

Wegen der allgemeineren Bedeutung der erwähnten Anschauungen habe ich mich inzwischen bemüht, sie auch noch auf andere Weise zu prüfen.

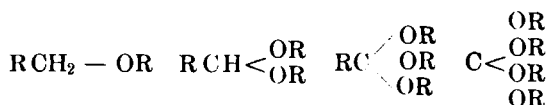
Die stetige Erhöhung der Atom-Refraction und -Dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zu molekularem, flüssigem oder gasförmigem Sauerstoff, auf welche Thatsache ich meine Annahmen hauptsächlich gründete, könnte man auch wohl geneigt sein, einfach dem wachsenden Sauerstoffgehalte in jener Stufenfolge von Körpern zuzuschreiben und einem die Atomrefraction steigerrnden Einfluss dieser Accumulirung.

Um diese Eventualität zu prüfen, habe ich eine Reihe von gleich constituirten Körpern untersucht, in welchen an ein und demselben

¹⁾ loc. cit. 2866 und Zeitschr. physik. Chem. 18, 514 (1895).

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 13, 531 (1894).

Kohlenstoffatom successive 1 bis 4 Sauerstoffatome angelagert sind, und zwar Aether von der Form



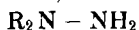
Aus den jeweiligen Versuchsobjecten ergaben sich folgende Werthe für die Atomrefraction r_z und r_{Na} und die Atomdispersion $r_7 - r_0$ des einzelnen Sauerstoffatoms:

		Sauerstoff- gehalt in Procenten	r_z	r_{Na}	$r_7 - r_0$
Aethyläther	} $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{OC}_2\text{H}_5$ {	21.62	1.82	1.90	0.01
(Landolt)			1.82	1.86	0.03
Propyläther	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{OC}_2\text{H}_5$	18.18	1.73	1.74	0.04
Methylal (ältere Messung)	} $\text{H} \cdot \text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ {	42.11	1.59	1.63	0.02
» (neue Messung)				1.58	1.63
Acetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	27.12	1.62	1.62	0.02
Orthoameisensäureäther	$\text{CH}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	32.43	1.65	1.66	0.01
Orthokohlensäureäther	$\text{C}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	33.33	1.59	1.59	0.01

Die vorstehende Tabelle zeigt, dass weder ein regelmässiges Wachsen noch Abnehmen der Constanten mit dem Sauerstoffgehalte der Verbindungen stattfindet, und zwar ebensowenig in Bezug auf den Procentgehalt, als hinsichtlich der Anzahl in der Molekel angehäufter Sauerstoffatome. Die optischen Aequivalente des Sauerstoffatoms in den einzelnen Körpern schwanken in engen Grenzen um einen mittleren Werth und unterscheiden sich von einander nicht mehr, als dies zum Beispiel unter den Gliedern homologer Reihen vorkommt.

Die Annahme, dass die stetige Erhöhung der Atom-Refraction und -Dispersion des Sauerstoffs vom Wasser über Wasserstoffhyperoxyd zu molekularem Sauerstoff auf den anwachsenden Sauerstoffgehalt zurückgeführt werden könnte, wird also durch die Erfahrung in keiner Weise bestätigt.

Falls das Wasserstoffhyperoxyd ein aus zwei Wasserresten zusammengefügtes Gebilde $\text{HO}-\text{OH}$ wäre, so würde das Hydrazin und seine Substitutionsproducte eine mit jenem Körper vergleichbare Klasse von Verbindungen darstellen. Denn die chemischen Eigenschaften, wie die Bildungsweise der Hydrazine haben zu der allgemein angenommenen Anschauung geführt, dass diese Substanzen dem Typus



angehören, in welchem R ein einwerthiges Radical oder Wasserstoff repräsentiren kann. Namentlich die Entstehung der asymmetrischen secundären Hydrazine aus den Nitrosaminen:



spricht für die Richtigkeit dieser Auffassung und gegen die etwaige Annahme, dass den Hydrazinen die Constitution



zukäme. Zu demselben Ergebnisse führen auch physikalische, und zwar spectrometrische Thatsachen.

Hätte nämlich das Hydrazin selbst die Zusammensetzung



so wäre wohl zu erwarten, dass das Hydrat eines so eminent ungesättigten Körpers nicht ein molekulares Aggregat $H_2N \text{---} NH_2 + H_2O$, sondern eine echte atomistische Verbindung:



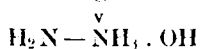
darstellt. Nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie müsste aber ein derartiger Wechsel in der Bindungsweise der Stickstoffatome eine Aenderung ihrer Atomfraction nach sich ziehen.

Die Constanten des Hydrazinhydrates sind schon vor einigen Jahren in Ostwald's Laboratorium von R. Bach¹⁾ bestimmt worden. Aus dem nur für Natriumlicht festgestellten Brechungsindex und der angegebenen Dichte ergibt sich die nachstehend verzeichnete Molekularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_d^P = M$, welche ich mit dem von mir ermittelten Werthe des reinen Hydrazins in Vergleich bringe

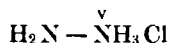
	M_{Na}
Hydrazin, N_2H_4 (Brühl) . . .	8.87
Wasser, H_2O (Landolt) . . .	3.71
Hydrazin und Wasser, $N_2H_4 + H_2O$	12.58
Hydrazinhydrat, N_2H_4, H_2O (Bach)	12.44

Die Molekularrefraction des Hydrazinhydrates ist also fast genau gleich der Summe der Molekularrefractionen beider Componenten. Die Atomrefraction des Stickstoffs im Hydrazin und in seinem Hydrat ist somit die nämliche. Eine Aenderung in der Bindungsweise des Stickstoffs in beiden Körpern und die Formulirung $H_2N \text{---} NH_2$ resp. $H_3N = NH_2 \cdot OH$ wird dadurch zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Es geht übrigens aus dem Obigen zugleich hervor, dass dem Hydrazinhydrat auch ebenso wenig die Zusammensetzung



zukommen kann. Denn bei der Umwandlung des einen Aminstickstoffs in Ammoniumstickstoff müsste ebenfalls, wie bei jedem Wechsel der Werthigkeit, eine Aenderung der Atomrefraction eintreten. In der That zeigt das optische Verhalten des Monohydrochlorids, dem die Ammoniumform



¹⁾ Z. physik. Chem. 9, 258 (1892).

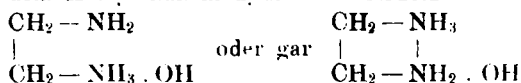
zuzuschreiben ist, nach Bach's Versuchen einen höheren Refractions-
werth des Stickstoffs, und dieser Werth steigt in dem Bihydrochlorid
noch weiter an. Ebenso ist nach Bach die Atomrefraction des Stick-
stoffs im Salmiak, in den Salzen der Amine und im salzsauren Hydro-
xylamin erheblich grösser als im Ammoniak und im Hydroxylamin.

Der optische Vergleich ergibt demnach, dass im Hydrazinhydrat
keine Ammoniumverbindung vorliegt, sondern ein wirkliches Hydrat,
 $N_2H_4 + H_2O$, wie deren bekanntlich viele Amine bilden. Solche
Aminhydrate, z. B. das Aethylendiaminhydrat, besitzen auch gerade
so wie Hydrazinhydrat einen constanten Siedepunkt, während ja die
wahren Ammoniumhydroxyde nicht unzersetzt destillirbar sind. Auch
lässt sich, wie Lobry de Bruyn gezeigt hat, das Hydrazinhydrat,
ganz wie Aethylendiaminhydrat und andere Aminhydrate, mit Baryum-
oxyd entwässern, worin sich diese Verbindungen ebenfalls von den
Ammoniumhydroxyden unterscheiden.

Das Aethylendiaminhydrat verhält sich auch optisch genau so
wie das Hydrazinhydrat. wie aus Folgendem ersichtlich ist:

	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_x$
Aethylendiamin. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, beobachtet	18.12	18.22	0.52
Wasser, H_2O .	do.	3.69	3.71
Aethylendiamin und Wasser, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $\cdot NH_2 + H_2O$	21.81	21.93	0.61
Aethylendiaminhydrat. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$, beobachtet	21.65	21.76	0.59

Die molekulare Refraction und Dispersion des Aethylendiamin-
hydrates bildet also die Summe der optischen Aequivalente der Com-
ponenten. ganz wie dies bei dem Hydrazinhydrat der Fall ist. Ebenso-
wenig, wie dem Aethylendiaminhydrat die Structur

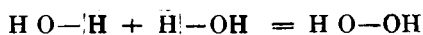


zugeschrieben werden dürfte, erscheint hiernach eine solche Auf-
fassung bezüglich des Hydrazinhydrates zulässig¹⁾.

Wenn nun dem freien Hydrazin die Constitution $H_2N - NH_2$ zu-
kommt, so leitet sich dasselbe in der nämlichen Weise vom Ammoniak,

¹⁾ Höchst eigenthümliche Verhältnisse lehrten die Versuche von Th.
Curtius und H. Schulz (Journ. prakt. Chem. [2] 42, 521 (1890) zur Fest-
stellung der Molekulargrösse des Hydrazinhydrates kennen. Die Dampfdichte
unter vermindertem Druck und bei 100° stimmte auf die Zusammensetzung
 $N_2H_4 \cdot H_2O$, unter Atmosphärendruck und bei 170° auf $\frac{N_2H_4 \cdot H_2O}{2}$, bei höhe-
rer Temperatur aber merkwürdiger Weise wieder auf grössere Molekularge-
wichte und schliesslich sogar auf den Complex 2 ($N_2H_4 \cdot H_2O$). In wässriger
Lösung ergaben sich kryoskopisch Zahlen, welche auf die Zusammensetzung

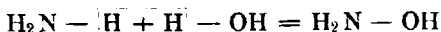
und die substituirten Hydrazine von den Aminen ab, wie ein Körper HO—OH vom Wasser:



Existirt nun wirklich eine solche Analogie in der Constitution des Wasserstoffhyperoxydes und des Hydrazins und seiner Substitutionsproducte, so sollte sie sich auch in dem optischen Verhalten kund thun. Das Wasserstoffhyperoxyd besitzt bedeutend höhere spectrische Werthe als zwei Hydroxylgruppen. Dem entsprechend sollten also auch die Hydrazine höhere optische Aequivalente zeigen als die Summe der beiden Bruchstücke $\text{R}_2\text{N} + \text{NH}_2$.

Ich habe diese Frage zuerst an den altbekannten aromatischen primären und secundären Hydrazinen untersucht, dann an einigen aliphatischen Hydrazinen und auch am freien Hydrazin selbst, ferner in der unten ersichtlichen Weise an Diaminen und endlich noch am Hydroxylamin und einem β -Alkylderivat desselben.

Auch das Hydroxylamin wäre nämlich dem Wasserstoffhyperoxyd an die Seite zu stellen, falls dieses aus zwei Hydroxylen, HO—OH, gebildet wäre, und sogar in noch engerer Analogie als das Hydrazin, insofern in dem Hydroxylamin, welches aus Ammoniak- und Wasser-Resten zusammengefügt ist:



sicher eine Hydroxylgruppe vorkommt.

Ueber die Resultate der angestellten Versuche giebt die folgende Reactionstabelle ohne weiteres Aufschluss.



	Anilin	Ammoniak	Phenylhydrazin		$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
			\mathfrak{M}_α	\mathfrak{M}_{Na}	
Anilin			30.27	30.56	1.74
Ammoniak			5.63	5.65	0.18
Anilin + Ammoniak			35.90	36.21	1.92
— H_2			2.21	2.10	0.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} + \text{NH}_2$			33.69	34.11	1.85
Phenylhydrazin, beobachtet			33.71	34.02	1.90

N_2H_4 , 2 H_2O stimmen. Aus dem Erwähnten kann meines Erachtens auf die Constitution des Hydrazinhydrats als $\text{NH}_2 - \text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ nicht geschlossen werden, sondern nur darauf, dass der dampfförmige Körper bei niederen Wärmegraden sich als complexes Molekularaggregat ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) verhält, welches geradeso wie die gleichfalls associirten Fettsäuren bei steigender Temperatur zunächst in die isolirten chemischen Molekeln, im vorliegenden Falle also in die Componenten $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dissociirt wird.



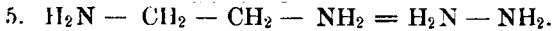
	Methylanilin	Ammoniak	as. Phenylmethylhydrazin
Methylanilin	35.30	35.65	2.02
+ Ammoniak - H ₂	3.42	3.55	0.11
(C ₆ H ₅)(CH ₃)N + NH ₂	38.72	39.20	2.13
as. Phenylmethylhydrazin, beobachtet	38.86	39.23	2.25



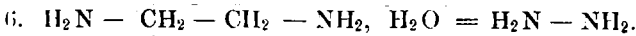
	Dimethylamin	Ammoniak	as. Dimethylhydrazin
Dimethylamin (interpolirt)	14.93	14.99	0.44
+ Ammoniak - H ₂	3.42	3.55	0.11
(CH ₃) ₂ N + NH ₂	18.35	18.54	0.55
as. Dimethylhydrazin, beobachtet	18.58	18.68	0.60



	norm. Butylmethylamin	Ammoniak	as. norm. Butylmethylhydrazin
norm. Butylmethylamin	28.61	28.76	0.76
+ Ammoniak - H ₂	3.42	3.55	0.11
(C ₄ H ₉)(CH ₃)N + NH ₂	32.03	32.31	0.87
as. Butylmethylhydrazin, beobachtet	32.32	32.50	0.92



	Aethylendiamin	Hydrazin
Aethylendiamin	18.12	18.22
- (C ₂ H ₄)	9.14	9.21
H ₂ N + NH ₂	8.98	9.01
Hydrazin, beobachtet	8.82	8.87



	Aethylendiaminhydrat	Hydrazin
Aethylendiaminhydrat	21.65	21.76
- (C ₂ H ₄ + H ₂ O)	12.85	12.83
H ₂ N + NH ₂	8.80	8.93
Hydrazin, beobachtet	8.82	8.87



	Ammoniak	Hydrazin
2 Ammoniak	11.26	11.30
- H ₂	2.21	2.10
H ₂ N + NH ₂	9.05	9.20
Hydrazin, beobachtet	8.82	8.87

8. $\text{H}_2\text{N}-\text{H} + \text{H}-\text{OH} = \text{H}_2\text{N}-\text{OH}$.

	Ammoniak	Wasser	Hydroxylamin
Ammoniak		5.63	5.65
Wasser		3.69	3.71
Ammoniak + Wasser		9.32	9.36
— H_2		2.21	2.10
$\text{H}_2\text{N} + \text{OH}$		7.11	7.26
Hydroxylamin, beobachtet		7.19	7.23

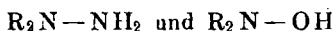
9. $(\text{CH}_3)\text{HN}-\text{H} + \text{H}-\text{OH} = (\text{CH}_3)\text{HN}-\text{OH}$.

	Methylamin	Wasser	β -Methylhydroxylamin
Methylamin (interpolirt)	10.23	10.25	0.29
Wasser		3.69	3.71
Methylamin + Wasser		13.92	13.96
— H_2		2.21	2.10
$(\text{CH}_3)\text{NH} + \text{OH}$		11.71	11.86
β -Methylhydroxylamin, beobachtet		11.74	11.80

Bei den 7 ersten der vorstehenden Reactionen, bei welchen es sich um die Synthese des Hydrazins oder seiner Substitutionsproducte handelt, findet man, dass die beobachteten Molekularrefractionen des fertig gebildeten Hydrazins der Refractionssumme der beiden Bruchstücke, wie dieselbe sich aus den Molekularrefractionen der reagirenden Körper ergibt, recht nahe kommt. In einigen Fällen ist die Annäherung der aus der idealen Synthese berechneten Molekularrefractionen an die für die betreffenden Verbindungen wirklich beobachteten Werthe eine fast vollkommene, in anderen Fällen sind die beobachteten Constanten etwas grösser oder auch etwas kleiner, als die berechneten. Die Molekulardispersion, als weit unstetere Function, zeigt wie immer so auch hier eine geringere Regelmässigkeit und stärkere Abweichungen zwischen den berechneten Werthen.

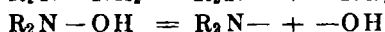
Die beiden letzten Reactionen betreffen die Synthese des Hydroxylamins und β -Methylhydroxylamins aus Ammoniak resp. Methylamin und Wasser. Auch hier findet man zwischen den beobachteten Constanten der fertigen Verbindung und der Summe der optischen Aequivalente der Theilstücke eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, dass die nach den beiden Typen:



gebildeten Körper, in welchen R ein Radical oder auch Wasserstoff darstellt, sich wesentlich anders verhalten als das Wasserstoffhyperoxyd. Der spectrometrische Werth, und namentlich die zuverlässigere und brauchbarere Constante, die Molekularrefraction, erweist sich bei

den Repräsentanten der genannten beiden Klassen als annähernd gleich der Refractionssumme ihrer Bestandtheile:

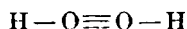


Die optischen Werthe des Wasserstoffhyperoxydes entsprechen dagegen nicht der Gleichung



sondern sie sind viel grösser.

Ich schliesse hieraus, dass die Constitution der drei Arten von Körpern nicht die nämliche ist, und, da diejenige der Hydrazine und der Hydroxylamine den obigen, allgemein angenommenen Formeln durchaus entspricht, so betrachte ich das Resultat der vorstehenden Beobachtungen als eine weitere Bestätigung der Annahme, dass das Wasserstoffhyperoxyd in anderer Weise constituirt ist und ein Derivat des vierwerthigen Sauerstoffs von der Form



bildet.

Aus der vorstehenden Reactionstabelle ergibt sich bereits impli- cite, dass die Atomrefractionen des Stickstoffs der Gruppe NH_2 in den Hydrazinen der Atomrefraction des Ammoniakstickstoffs annähernd gleich sein müssen. Im Folgenden sind die betreffenden Werthe für jeden der untersuchten Körper zusammengestellt.

		r_a	r_{Na}
Phenylhydrazin	$C_6H_5 \cdot NH-NH_2$	2.17	2.27
as. Methylphenylhydrazin	$(CH_3)(C_6H_5)N-NH_2$	2.36	2.50
as. Dimethylhydrazin	$(CH_3)_2N-NH_2$	2.42	2.62
as. norm. Butylmethylhydrazin	$(C_4H_9)(CH_3)N-NH_2$	2.45	2.63
Hydrazin	H_2N-NH_2	2.20	2.33
Hydroxylamin	$HO-NH_2$	2.35	2.51
β -Methylhydroxylamin	$HO-NH(CH_3)$	2.33	2.48
	Mittelwerthe:	2.33	2.48

Diese Atomrefractionen r_a resp. r_{Na} des Hydrazinstickstoffs wurden in der gewöhnlichen Weise abgeleitet, indem man bei den vier ersten Körpern von der Molekularrefraction das optische Aequivalent von RNH resp. $RR'N$ abzog und von dem Rest für NH_2 noch den Werth von H_2 subtrahirte. Für die Atomrefraction des Stickstoffs in den Resten RNH und $RR'N$ wurden die früher ¹⁾ von mir bei den Aminen festgestellten Mittelwerthe benutzt. Beim Hydrazin selbst wurde der spectrische Werth von vier Wasserstoffatomen subtrahirt, und der Rest für N_2 halbirt. Bei den Hydroxylaminen ergab sich die Atomrefraction des Stickstoffs, indem die spectrischen Aequivalente von $HO- + H_2$

¹⁾ Z. physik. Chem. 16, 505 (1895).

resp. $\text{HO} - + \text{H} + \text{CH}_3$ von den Molekularrefractionen abgezogen wurden.

Die Hydrazine und die Hydroxylamine zeigen, wie ersichtlich, sehr annähernd gleiche Werthe, deren Abweichungen um so geringer anzuschlagen sind, als die gesammten Versuchsfehler sich in diesen kleinen Zahlen concentriren. Aus dem Ammoniak ergeben sich nun nach Abzug der optischen Aequivalente von H_3 , die Atomrefractionen des Stickstoffs zu

	r_α	r_{Na}
Ammoniak	2.32	2.50

mit den obigen Mittelwerthen fast absolut übereinstimmend. Die Atomrefractionen r_α und r_{Na} des Stickstoffs sind also im Ammoniak, in den Hydrazinen und in den Hydroxylaminen nahezu gleich.

Sehr merkwürdig ist es nun, dass der Stickstoff im molekularen Zustande nicht etwa eine grössere, sondern sogar eine etwas kleinere Atomrefraction besitzt, nämlich:

	r_α	r_{Na}
Stickstoffgas	?	2.21

während die Atomrefraction des Sauerstoffs im gasförmigen oder flüssigen Elemente grösser ist als im Wasser und sogar noch grösser als im Wasserstoffhyperoxyd, Also auch in dieser Beziehung verhält sich Wasserstoffhyperoxyd völlig abweichend vom Hydrazin oder Hydroxylamin.

Dem gänzlich verschiedenen refractometrischen Verhalten des molekularen Sauerstoffs und Stickstoffs und der correspondirenden Wasserstoffverbindungen entspricht auch eine anderweitige frappante Verschiedenheit jener Elemente. Während sich die Sauerstoffmolekeln durch elektrische Entladungen leicht dissociiren und zu Ozontraden combiniren lassen, der Sauerstoff ferner auch einer Umwandlung fähig ist, welche in neuester Zeit von van 't Hoff und seinen Schülern näher studirt und als »Activirung« bezeichnet wird, ist nichts dergleichen beim Stickstoff bekannt. Den eigenartigen Charakter, welchen der molekulare Sauerstoff auch in optischer Hinsicht besitzt, zeigt der molekulare Stickstoff in keiner Weise, während der Diazostickstoff seine Besonderheit wie im chemischen, so auch im optischen Verhalten in ausgesprochenstem Maasse erkennen lässt. So fand ich zum Beispiel

im Diazoessigester, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} - \end{array}$, für die Atomrefraction des

Stickstoffatoms die Werthe:

	r_α	r_{Na}
Diazoessigester	4.21	4.22,

welche also die Werthe für die Atomrefraction des Stickstoffs im molekularen Zustande, im Ammoniak, in den Hydrazinen und Hydroxylaminen weit übertreffen.

Es scheint mir nach alledem, dass, entgegen der schematischen Formulirung, die Molekel des Stickstoffgases in wesentlich anderer Weise constituirte sein dürfte, als diejenige des Sauerstoffgases, es wäre aber zur Zeit noch verfrüht, eine Vorstellung über die Natur dieses constitutiven Unterschiedes zu äussern.

Heidelberg, im December 1896.

28. Adolf Jolles: Ueber das Auftreten und den Nachweis von Nucleohiston im Harn.

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 30. December.)

Als Harnbestandtheil ist das Nucleohiston, soweit ich aus der Literatur entnehmen konnte, bisher noch nie gefunden worden, hingegen gelang es Kolisch und Burian¹⁾ in einem einzigen Falle von Leukämie das eine Spaltungsprodukt — das Histon, im Harn nachzuweisen. — Im Nachstehenden gestatte ich mir nun, über den Nachweis des Nucleohistons als Kernsubstanz im Harn zu berichten.

Im October v. J. erhielt ich einen von einem Falle von Pseudo-leukämie stammenden Harn zur Untersuchung, bei welchem durch Zusatz von Essigsäure ein starker Niederschlag beobachtet werden konnte.

In der Annahme, dass dieser durch Essigsäure ausgefällte Körper Nucleoalbumin wäre, habe ich den Essigsäure-Niederschlag abfiltrirt, in verdünntem kohlensauren Natron gelöst und schwefelsaure Magnesia bis zur Sättigung eingetragen. Ich erzielte hierbei jedoch nur eine sehr schwache Trübung, die in gar keinem Verhältnisse zu dem durch blossen Zusatz von Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage stand.

Durch Verarbeitung von circa $\frac{1}{2}$ Liter Harn in obiger Weise vermochte ich in dem Filtrerrückstande noch keine Phosphor-Reaction zu erhalten; hingegen konnte schon in dem aus circa 150 ccm Harn erhaltenen Essigsäure-Niederschlage, welcher mehrmals zur Reinigung in Alkali gelöst und durch Essigsäure gefällt worden war, Phosphorsäure qualitativ deutlich constatirt werden.

Die relativ starke Phosphor-Reaction einerseits, und die Nicht-fällbarkeit durch Sättigung mit schwefelsaurer Magnesia andererseits, liessen schon mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass es sich bei dem durch Essigsäure fällbaren Eiweisskörper um Nucleohiston

¹⁾ Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. XXIX, S. 374.